

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-112973

(43)Date of publication of application : 14.05.1991

(51)Int.Cl.

C07D307/33  
B01J 31/24  
C07D309/30  
// C07B 61/00

(21)Application number : 01-249347

(71)Applicant : MITSUBISHI KASEI CORP

(22)Date of filing : 27.09.1989

(72)Inventor : OTAKE MASAYUKI  
MIYAZAWA CHIHIRO  
TAKAHASHI KAZUNARI  
KAMEO HIROSHI

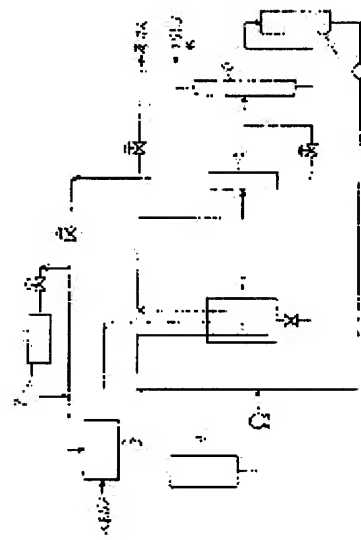
## (54) PRODUCTION OF LACTONES

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To advantageously obtain lactones by circulating hydrogen-containing gas used in hydrogenation reaction to reaction zone and making carbon monoxide concentration in gas phase of reaction zone to a specific value in hydrogenation of dicarboxylic acids in liquid phase in the presence of ruthenium catalyst.

**CONSTITUTION:** In production of lactones by liquid phase hydrogenation 1 of dicarboxylic acid, dicarboxylic acid anhydride and/or dicarboxylic acid ester 4 in the presence of a ruthenium catalyst, at least a part of hydrogen-containing gas used in the hydrogenation reaction 1 is circulated into the reaction zone 1 and simultaneously CO concentration is kept below 400ppm

(vol%) in the reaction zone 1 by, e.g. a method of purging a part of the circulating gas, or CO in the gas is made to harmless in converting to methane with providing reactor 7 converting to methane in the circulating path of the gas, etc., to inhibit decrease of activity of ruthenium catalyst and to stably continue the hydrogenation reaction for a long period of time to industrially advantageously obtain the aimed compound.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-112973

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)5月14日

C 07 D 307/33  
B 01 J 31/24

X

6939-4G  
7822-4C

C 07 D 307/32

F※

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ラクトン類の製造法

⑯ 特 願 平1-249347

⑰ 出 願 平1(1989)9月27日

⑱ 発 明 者 大 竹 正 之 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑲ 発 明 者 宮 沢 千 尋 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

⑳ 発 明 者 高 橋 和 成 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

㉑ 発 明 者 亀 尾 広 志 岡山県倉敷市潮通3丁目10番地 三菱化成株式会社水島工場内

㉒ 出 願 人 三菱化成株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉓ 代 理 人 弁理士 木 邑 林

最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

ラクトン類の製造法

2 特許請求の範囲

(1) ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルをルテニウム触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応に使用した水素含有ガスの少なくとも一部を反応帯域に循環すると共に、反応帯域の気相中の一酸化炭素濃度を400 ppm(容量)以下に保持することを特徴とするラクトン類の製造法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はラクトン類の製造法に関するものである。詳しくは、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法の改良に関するものである。

(従来技術)

ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び／又はジカルボン酸エステルを水素化してラクトン類を製造する方法は古くから検討されており、これまでに多数の提案がなされている。例えば触媒として、ニッケル系触媒(特公昭43-6947号公報)、コバルト系触媒(特開昭51-95057号公報)、銅-クロム系触媒(特公昭38-20119号公報)、銅-亜鉛系触媒(特公昭42-14463号公報)等を使用して、固定床又は懸濁液相により水素化反応を行なう方法が知られている。

一方、均一系のルテニウム系触媒を使用して上記の水素化反応を行なう方法も知られ、例えば米国特許3957827号には、 $[RuX_n(PR_1R_2R_3)_xLy]$ 型のルテニウム系触媒を使用し40~400 psiの加圧下で水素化してラクトン類を製造する方法が記載され、また米国特許4485246号には、同様の触媒による水素化反応を有機アミンの存在下で行なうことが記載されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、上記のニッケル系触媒、コバル

ト系触媒、銅-クロム系触媒、銅-亜鉛系触媒等の固体触媒を使用する従来の方法は、反応条件が数十気圧以上の苛酷な条件の採用は避けられないという問題があった。一方、上記均一系のルテニウム系触媒を使用する方法は、比較的温和な条件下で水素化反応が進行するという特徴がある半面、触媒活性がやや低水準であるうえ、触媒寿命が短かく、またハロゲンを使用しているため反応装置の腐蝕が生ずるという問題がある。

そこで本出願人は、先に触媒としてルテニウム、有機ホスフィン及び  $pK_a$  値が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム触媒を使用し、液相で水素化する方法を提案した(特開平1-25771号公報)。この方法によれば高活性なルテニウム触媒を使用するので温和な条件下で良好に水素化反応を行うことができるが、ラクトン類の製造を工業的に実施するため、反応を連続方式により実施し、水素含有ガスの少なくとも一部を反応帯域に循環する方法を継続すると、ルテニウム触媒の活性が急激に低下するという問題があった。

るラクトン類の製造法に存する。

本発明を詳細に説明するに、本発明における原料物質としては、炭素数3~7の飽和又は不飽和のジカルボン酸、それ等の無水物、もしくはそれ等のジカルボン酸のエステルが挙げられ、エステルとしては低級アルキルエステルが好ましい。具体的には例えば、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、コハク酸・ジ-n-ブチル等が使用される。

本発明に使用されるルテニウム触媒としては、例えば(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ) $pK_a$ が2より小さい酸の共役塩基を含有するルテニウム系触媒が挙げられ、場合によりこれに更に(ニ)中性配位子を含有させた触媒が好適に使用される。

本発明の方法により水素化反応を行うには、反応容器に、前記の原料物質、触媒成分及び溶媒を導入し、これに水素ガスを導入する。水素ガスとしては窒素あるいは二酸化炭素等の反応に不活性

本発明は、ルテニウム触媒を使用する方法における上述の問題点を解決し、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルから工業的に有利にラクトン類を製造することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は上記の目的を達成するために検討の結果、上記ルテニウム触媒の失活は、水素化反応により副生する一酸化炭素によってルテニウム触媒が被毒されることによるものであり、この被毒を回避するためには、水素化反応帯域の気相中の一酸化炭素濃度を特定値以下に保持する必要があることを見出し本発明を達成した。即ち本発明の要旨は、ジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルをルテニウム触媒の存在下液相で水素化することによりラクトン類を製造する方法において、水素化反応に使用した水素含有ガスの少なくとも一部を反応帯域に循環すると共に、反応帯域の気相中の一酸化炭素濃度を400 ppm(容量)以下に保持することを特徴とす

なガスで希釈されたものであってもよい。

水素化反応は通常50~250℃、好ましくは100~200℃で実施され、反応系内の水素分圧は特に限られるものではないが、通常0.1~100 kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは1~100 kg/cm<sup>2</sup>、更に好ましくは10~50 kg/cm<sup>2</sup>である。反応は回分方式及び連続方式の何れも実施することができる。回分方式の場合の所要反応時間は通常1~20時間である。反応混合物を冷却して気液分離し、未反応の水素ガスは随伴する液状成分を分離した後、その少なくとも一部を水素化反応帯域に循環して再使用する。反応生成液から蒸留、抽出等の通常の分離精製手段により目的とするラクトン類を採取し、残留する触媒液は水素化反応帯域に循環する。

本発明は、上述の方法により水素化反応を実施する際に、反応帯域における気相中の一酸化炭素濃度を400 ppm(容量)以下に保持することを骨子とするものであり、これにより、水素含有ガスを反応帯域に循環する方法を継続した場合に生じるルテニウム触媒の活性低下を阻止し、水素化反

応を長期間安定して継続し、ラクトン類を工業的に有利に製造することができる。

水素化反応帯域における気相中の一酸化炭素濃度を400 ppm(容量)以下に保持するためには、例えば循環する水素含有ガスの一部をバージする方法、あるいは水素含有ガスの循環経路にメタン化反応器(メタネーター)を設置し、これに水素含有ガスを通過させることによりガス中の一酸化炭素をメタンとして無害化する方法等が挙げられる。メタネーターには、一酸化炭素のメタン化触媒として周知のニッケル系触媒、ルテニウム系触媒等を充填し、この中を250~300℃程度の温度で水素含有ガスを通過させることにより、一酸化炭素は容易にメタンに変えられる。なお、一酸化炭素によりルテニウム触媒が被毒される理由については、必ずしも明らかではないが、一酸化炭素が電子供与性を有することから、これが配位子として働いてルテニウムを安定化させることによるものと推定される。

本発明を更に具体的に説明するに、本発明に使

用される前示(イ)ルテニウム、(ロ)有機ホスフィン及び(ハ)pKa値が2より小さい酸の共役塩基を含有し更に場合により中性配位子を含有していてもよいルテニウム触媒の具体例としては次のものが挙げられる。

#### (イ) ルテニウム：

ルテニウムとしては、金属ルテニウム及びルテニウム化合物の何れも使用することができる。ルテニウム化合物としては、ルテニウムの酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、無機酸塩、有機酸塩又は錯化合物が使用され、具体的には例えば、二酸化ルテニウム、四酸化ルテニウム、二水酸化ルテニウム、塩化ルテニウム、臭化ルテニウム、ヨウ化ルテニウム、硝酸ルテニウム、酢酸ルテニウム、トリス(アセチルアセトン)ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸ナトリウム、テトラカルボニルルテニウム酸ジカリウム、ペンタカルボニルルテニウム、シクロペンタジエニルジカルボニルルテニウム、ジプロモトリカルボニルルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ヒドリドル

ルテニウム、ビス(トリ-n-ブチルホスフィン)トリカルボニルルテニウム、ドデカカルボニルトリルルテニウム、テトラヒドリドデカカルボニルテトラルルテニウム、オクタデカカルボニルヘキサルルテニウム酸ジセシウム、ウンデカカルボニルヒドリドトリルルテニウム酸テトラフェニルホスホニウム等が挙げられる。これ等の金属ルテニウム及びルテニウム化合物の使用量は、反応溶液1リットル中のルテニウムとして0.0001~100ミリモル、好ましくは0.001~10ミリモルである。

#### (ロ) 有機ホスフィン：

有機ホスフィン、主触媒である(イ)のルテニウムの電子状態を制御したり、ルテニウムの活性状態を安定化するのに寄与するものと考えられる。有機ホスフィンの具体例としては、トリ-n-オクチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、ジメチル-n-オクチルホスフィン等のトリアルキルホスフィン類、トリシクロヘキシルホスフィンのようなトリシクロアルキルホスフィン類、トリフェニルホスフィンのようなトリアルールホスフィ

ン類、ジメチルフェニルホスフィンのようなアルキルアリールホスフィン類、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタンのような多官能性ホスフィン類が挙げられる。有機ホスフィンの使用量は通常、ルテニウム1モルに対して、0.1~1000モル程度、好ましくは1~100モルである。また、有機ホスフィンは、それ自体単独で、あるいはルテニウム触媒との複合体の形で、反応系に供給することができる。

#### (ハ) pKa値が2より小さい酸の共役塩基：

pKa値が2より小さい酸の共役塩基は、ルテニウム触媒の付加的促進剤として作用し、触媒調製中又は反応系中において、pKa値が2より小さい酸の共役塩基を生成するものであればよく、その供給形態としては、pKa値が2より小さいブレンステッド酸又はその各種の塩等が用いられる。具体的には例えば、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、過塩素酸、磷酸、ホウフッ化水素酸、ヘキサフルオロ磷酸、タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステン酸、シリコンタングステン酸、ポリケイ酸、

フルオロスルホン酸等の無機酸類、トリクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、メタンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の有機酸、あるいはこれ等の酸のアンモニウム塩、ホスホニウム塩が挙げられる。また、これ等の酸の共役塩基が反応系で生成すると考えられる酸誘導体、例えば酸ハロゲン化物、酸無水物、エステル、酸アミド等の形で添加しても同様の効果が得られる。これ等の酸又はその塩の使用量は、ルテニウム1モルに対して0.01~1000モル、好ましくは0.1~100モル、更に好ましくは0.5~20モルの範囲である。

上記(イ)、(ロ)及び(ハ)の成分の外に、場合により含有することができる(ニ)中性配位子としては、水素、エチレン、プロピレン、ブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、ブタジエン、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ノルボナジエン等のオレフィン類、一酸化炭素、ジエチルエーテル、アニソール、ジオキサン、テトラヒド

チルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、ヘキサメチルホスホリクトリアミド等の有機ホスフィン以外の含燐化合物が挙げられる。

本発明の方法は、特に溶媒を使用せず、原料物質自体を溶媒として実施することができるが、原料物質以外に他の溶媒を使用することもできる。

このような溶媒としては、例えばジエチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセトフェノン等のケトン類；メタノール、エタノール、n-ブタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類；フェノール類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸、トルイル酸等のカルボン酸類；酢酸メチル、酢酸n-ブチル、安息香酸ベンジル等のエステル類；ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素；n-ヘキサン、n-オクタン、

ロフラン、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、シクロヘキサノン、プロピオン酸、カプロン酸、酪酸、安息香酸、酢酸エチル、酢酸アリル、安息香酸ベンジル、ステアリン酸ベンジル等の含酸素化合物、酸化窒素、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル、シクロヘキシルイソニトリル、ブチルアミン、アニリン、トルイジン、トリエチルアミン、ピロール、ピリジン、N-メチルホルムアミド、アセトアミド、1,1,3,3-テトラメチル尿素、N-メチルピロリドン、カプロラクタム、ニトロメタン等の含窒素化合物、二硫化炭素、n-ブチルメルカプタン、チオフェノール、ジメチルスルフィド、ジメチルジスルフィド、チオフェン、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等の含硫黄化合物、トリブチルホスフィンオキシド、エチルジフェニルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド、ジエチルフェニルホスフィネート、ジフェニルメチルホスフィネート、ジフェニルエチルホスフィネート、o,o-ジメチルメチルホスホノチオレート、トリエ

シクロヘキサン等の脂肪族炭化水素；ジクロロメタン、トリクロロエタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素；ニトロメタン、ニトロベンゼン等のニトロ化炭化水素；N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のカルボン酸アミド；ヘキサメチルリン酸トリアミド、N,N,N',N'-テトラエチルスルファミド等のその他のアミド類；N,N'-ジメチルイミダゾリドン、N,N,N,N'-テトラメチル尿素等の尿素類；ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシド等のスルホキシド類； $\alpha$ -ブチロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトン等のラクトン類；トリグリム(トリエチレングリコールジメチルエーテル)、テトラグリム(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)、18-クラウン-6等のホリエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類；ジメチルカーボネート、エチレンカーボネート等の炭酸エステル類が挙げられる。

## (実施例)

以下本発明を実施例及び比較例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。

## 実施例1～2及び比較例1～2

## 触媒液の調製:

0.038重量%のルテニウムアセチルアセトナート、0.37重量%のトリオクチルホスフィン及び0.16重量%のp-トルエンスルホン酸をトリエチレングリコールジメチルエーテル(トリグリム)に溶解し、200℃で2時間加熱処理して触媒液を調製した。

## 水素化反応:

第1図に示す流通型反応設備を使用して水素化反応を実施した。第1図において、1は反応器、2は触媒容器、3は圧縮機、4は原料容器、5は気液分離器、6は蒸留塔、7はメタネーターである。

上記の触媒液を触媒容器2から2555 g/hrの流量で反応器1(10 l加圧釜)に供給し、水素ガスを

圧縮機3より5.6 Nm<sup>3</sup>/hrの流量で反応器1に供給し、反応器1を圧力40 kg/cm<sup>2</sup> G、温度200℃に保持した。一方、無水コハク酸80重量%及びγ-ブチロラクトン20重量%からなる原料液を、原料容器4から365 g/hrの流量で連続的に反応器1に供給して水素化反応を行った。

反応混合物は気液分離器5で常圧下気液分離し、分離したガスから表1に示す種々の量を系外にバージして、反応器1内気相中の一酸化炭素濃度を表1記載の通り調整し、残部のガスは圧縮機3を経由して反応器1に循環して使用した。一方、反応生成液は蒸留塔7にフィードして塔頂から生成γ-ブチロラクトン及び水を蒸留分離し、触媒液は塔底から抜出して触媒容器2を経て反応器1に循環した。その結果を表1に示した。なお参考のため、水素ガスをバージしない場合を参考例として表1に併記した。

## 実施例3

第1図におけるメタネーター7に、市販のルテニウム系触媒(0.5% Ru/A10g)を充填し、実施例

1の方法において気液分離器5で分離した水素ガス中70 NI/hrを系外にバージし、残部のガスはメタネーター7中を空間速度(SV)3200、温度250℃で通過させた後、圧縮機3を経て反応器1に循環した。その他の操作は実施例1におけると全く同様にして水素化反応を行なった。その結果を表1に示した。

表 1

	水素ガス バージ量 (NI/hr)	反応器気相 中のCO量 (ppm)	速度定数	比活性
実施例1	2000	20	1.43	0.95
実施例2	1000	380	1.38	0.92
実施例3	70	3	1.49	0.99
比較例1	500	800	0.5	0.33
比較例2	250	1400	0.2	0.13
参考例	ワンパス (0)	5	1.5	0.99

## (発明の効果)

本発明方法は、ルテニウム触媒を使用してジカルボン酸、ジカルボン酸無水物及び/又はジカルボン酸エステルを液相で水素化することによりラクトン類を製造する場合に、水素化反応に使用した水素含有ガスの少なくとも一部を反応帯域に循環すると共に、反応帯域の気相中の一酸化炭素濃度を400 ppm(容量)以下に保持するものであり、これによりルテニウム触媒の活性低下を阻止し、水素化反応を長期間安定して継続し、ラクトン類を工業的に有利に製造することができる。

## 4 図面の簡単な説明

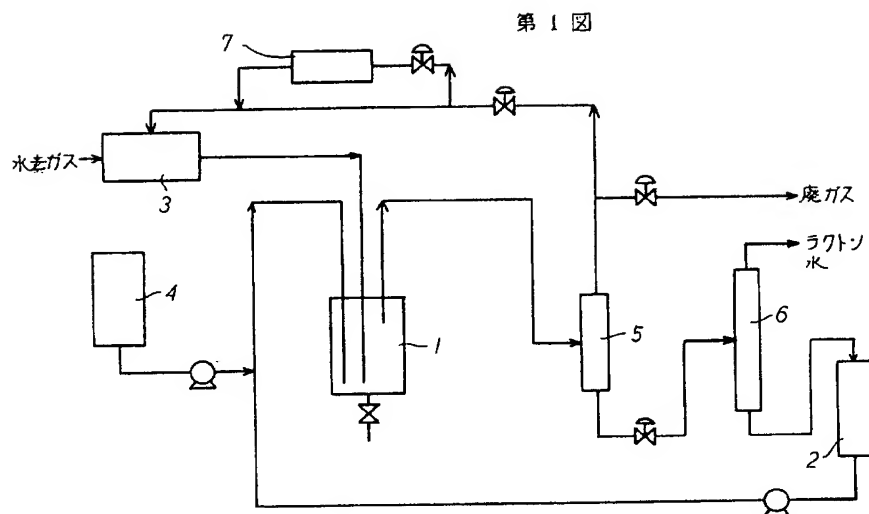
第1図は本発明の実施に使用される流通型反応設備の工程図を示す。

図中1は反応器、2は触媒容器、3は圧縮機、4は原料容器、5は気液分離器、6は蒸留塔、7はメタネーターである。

出願人 三菱化成株式会社

代理人 弁理士 木 邑 林





第 1 頁の続き

⑤Int. Cl.<sup>9</sup>

C 07 D 309/30  
// C 07 B 61/00

識別記号

3 0 0

庁内整理番号

D 7252-4 C